



METAL FOIL LAMINATE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

Patent number: JP2001205734
Publication date: 2001-07-31
Inventor: YAMAGUCHI HIROAKI; AOKI FUMIO
Applicant: UBE INDUSTRIES
Classification:
- international: *B32B15/08; B32B15/088; B32B27/34; C08G73/10; C08J5/12; H05K1/03; B32B15/08; B32B27/34; C08G73/00; C08J5/12; H05K1/03; (IPC1-7): B32B15/08; B32B27/34; C08G73/10; H05K1/03*
- european: *B32B15/08; C08G73/10; C08J5/12H2; H05K1/03C2E*
Application number: JP20000021961 20000131
Priority number(s): JP20000021961 20000131

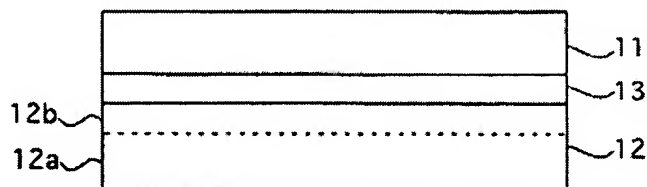
Also published as:

 US6605366 (B2)
 US2001010860 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2001205734

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal foil laminate of all-polyimide eliminating the point at issue such that peel strength (bonding strength) is low, if a metal foil to which surface roughening treatment such as adhesion force accelerating treatment or the like is not applied is used in a conventional known metal foil laminate for a substrate. **SOLUTION:** The metal foil laminate is constituted by laminating a metal foil having a surface state equal to or more than a level wherein no roughening treatment is applied and a heat and pressure-bondable polyimide film through the non-crystalline polyimide film with a glass transition temperature of 200-300 deg.C and a thickness of 0.05-3 μ m. A method for manufacturing this metal foil laminate is also provided.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-205734

(P2001-205734A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 1 0 0
	27/34		J 4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
H 0 5 K 1/03		H 0 5 K 1/03	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-21961(P2000-21961)

(22) 出願日 平成12年1月31日 (2000.1.31)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 山口 裕章

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 青木 文雄

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属箔積層体およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 この発明の目的は、従来公知の基板用の金属箔積層体が有する前記の密着力促進等の表面粗化处理を施していない金属箔を使用すると剥離強度（接着強度）が小さいという問題点を解消したオールポリイミドの金属箔積層体を提供する。

【解決手段】 粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔と熱圧着性ポリイミドフィルムとが、該金属箔に形成されたガラス転移温度が200～300℃の範囲にあり厚みが0.05～3μmの範囲の非結晶性ポリイミド膜を介して積層されてなる金属箔積層体およびその製法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗化処理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔と熱圧着性ポリイミドフィルムとが、該金属箔に形成されたガラス転移温度が200～300℃の範囲にあり厚みが0.05～3μmの範囲の非結晶性ポリイミド膜を介して積層されてなる金属箔積層体。

【請求項2】 熱圧着性ポリイミドフィルムが、耐熱性ポリイミド層の片面または両面に熱圧着性ポリイミド層を有する多層ポリイミドフィルムである請求項1に記載の金属箔積層体。

【請求項3】 熱圧着性ポリイミドフィルムにさらに他の金属箔が積層されてなる請求項1あるいは2に記載の金属箔積層体。

【請求項4】 非結晶性ポリイミドが形成される金属箔が、ステンレス箔である請求項1～3のいずれかに記載の金属箔積層体。

【請求項5】 熱圧着性ポリイミドフィルムが、線膨張係数(50～200℃) $30 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 以下で厚みが10～150μmである請求項1～4のいずれかに記載の金属箔積層体。

【請求項6】 非結晶性ポリイミドが、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/またはその誘導体と2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンおよび/または1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとから得られるポリイミド、あるいは2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとから得られるポリイミドである請求項1～5のいずれかに記載の金属箔積層体。

【請求項7】 粗化処理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔にガラス転移温度が200～300℃の範囲にあり厚みが0.05～3μmの範囲の非結晶性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体溶液を塗布し、加熱処理して金属箔に非結晶性ポリイミド膜を形成した後、熱圧着性ポリイミドフィルムを加熱圧着する金属箔積層体の製法。

【請求項8】 非結晶性ポリイミド膜を形成した金属箔と他の金属箔とを熱圧着性ポリイミドフィルムによって加熱圧着する請求項7に記載の金属箔積層体の製法。

【請求項9】 熱圧着を、ダブルベルトプレスによって行う請求項7あるいは8に記載の金属箔積層体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、オールポリイミドの金属箔積層体およびその製法に関するものであり、さらに詳しくは粗化処理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔と熱圧着性(熱融着性ともいう)ポリイミドフィルムとが、該金属箔に形成されたガラス転移温度が特定の範囲にある非結晶性ポリイミド膜(薄層)を介して積層されてなる金属箔積層体およびその製法に関

するものである。この発明によれば、密着力促進等の表面粗化処理のような特別の表面処理を施していないステンレス(SUS)などの金属箔とポリイミドフィルムとの接着性を向上させた金属箔積層体を得ることができる。この明細書において非結晶性ポリイミドとは、広角X線回折法によりX線回折スペクトルを測定し結晶性散乱に由来するピークが観測されないものをいう。

【0002】

【従来の技術】従来、カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。芳香族ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板(FPC)やテープ・オートメティッド・ボンディング(TAB)などの基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【0003】芳香族ポリイミドフィルムは耐熱性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、エポキシ樹脂などの接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材も開発されている。

【0004】また、ポリイミドフィルムと金属箔との間にフィルム状ポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合させたポリイミドラミネートおよびその製法が知られている(米国特許第4543295号)。しかし、このポリイミドラミネートおよびその製法は、金属箔が密着力促進等の表面粗化処理を施していない金属箔については剥離強度(接着強度)が小さく使用が制限されるという問題がある。

【0005】この発明の目的は、従来公知の基板用の金属箔積層体が有する前記の密着力促進等の表面粗化処理を施していない金属箔を使用すると剥離強度(接着強度)が小さいという問題点を解消したオールポリイミドの金属箔積層体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、粗化処理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔と熱圧着性(熱融着性ともいう)ポリイミドフィルムとが、該金属箔に形成されたガラス転移温度が200～300℃の範囲にあり厚みが0.05～3μmの範囲の非結晶性ポリイミド膜(薄層)を介して積層されてなる金属箔積層体に関する。また、この発明は、粗化処理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔にガラス転移温度が200～300℃の範囲にあり厚みが0.05～3μmの範囲の非結晶性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体溶液を塗布し、加熱処理して金属箔に非結晶性ポリイミド膜(薄層)を形成した後、熱圧着性ポリイミド

フィルムを加熱圧着する金属箔積層体の製法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 熱圧着性ポリイミドフィルムが、耐熱性ポリイミド層の片面または両面に熱圧着性ポリイミド層を有する多層ポリイミドフィルムである上記の金属箔積層体。

2) 熱圧着性ポリイミドフィルムにさらに他の金属箔が積層されてなる上記の金属箔積層体。

3) 非結晶性ポリイミドが形成される金属箔が、ステンレス箔である上記の金属箔積層体。

【0008】4) 熱圧着性ポリイミドフィルムが、線膨張係数(50~200℃)が 30×10^{-6} cm/cm/℃以下で厚みが10~150 μmである上記の金属箔積層体。

5) 非結晶性ポリイミドが、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/またはその誘導体と2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンおよび/または1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとから得られるポリイミド、あるいは2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとから得られるポリイミドである上記の金属箔積層体。

【0009】6) 非結晶性ポリイミド膜(薄層)を形成した金属箔と他の金属箔とを熱圧着性ポリイミドフィルムによって加熱圧着する上記の金属箔積層体の製法。

7) 熱圧着を、ダブルベルトプレスによって行う上記の金属箔積層体の製法。

【0010】この発明においては、粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔を使用する。このような金属箔としては粗化处理を施していない金属箔が挙げられるが、粗化处理を施したものであっても構わない。特にこの発明においては前記の粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔として、SUS(新日本製株式会社製、SUS304HTAMW)や、アルミニウム箔(日本製箔株式会社製、A1085H-H18)などの粗化处理を施していない金属箔を使用すると顕著な効果が得られる。前記の粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔は、表面のRaが0.2 μm程度以下で、厚みが1~500 μm程度であることが好ましい。厚みの大きい金属板といわれるものも含まれる。

【0011】この発明においては、前記の粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔にガラス転移温度が200~300℃の範囲にあり厚みが0.05~3 μmの範囲の非結晶性ポリイミド膜を形成することが必要である。粗化处理を施していない金属箔であっても前記の条件を満足する非結晶性ポリイミドの薄層を形成することによって、耐熱性を有ししかも剥離強度(接着強度)が大きいオールポリイミドの金属箔積層体を得る

ことができる。前記の粗化处理を施していない金属箔に結晶性ポリイミドの薄層を形成したのでは、剥離強度(接着強度)が小さくなる。また、非結晶性ポリイミドであってもガラス転移温度が前記の範囲外であると、金属箔積層体の耐熱性が不十分であったり剥離強度(接着強度)が小さくなる。また、非結晶性ポリイミド層の厚みが前記の範囲外であると、金属箔積層体の剥離強度(接着強度)が小さくなったり金属箔積層体(特にエッチング処理して回路形成した後)にカールが発生するので、いずれの場合も好ましくない。

【0012】前記のガラス転移温度が200~300℃の範囲にある非結晶性ポリイミドとしては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物やこれらの誘導体(酸、酸エステル、酸のハーフエステル)などの芳香族テトラカルボン酸成分と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン(BAPP)、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン(BAPS)、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルなどの柔軟な結合[O、C(CH₃)₂、SO₂]を有する多環芳香族ジアミン成分とから得ることができる。前記の芳香族テトラカルボン酸成分および多環芳香族ジアミン成分の一部を他の芳香族テトラカルボン酸成分、例えばピロメリット酸二無水物や他の芳香族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルで置き換えてもよい。また、前記の非結晶性ポリイミドの末端を無水フタル酸などで封止したものであってもよい。

【0013】特に、前記の非結晶性ポリイミドとして、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/またはその誘導体と2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンおよび/または1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとから得られるポリイミド、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとから得られるポリイミド、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホンとから得られるポリイミド、その中でも特に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/またはその誘導体と2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンとから得られるポリイミドがドープ安定性、接着強度、低吸水性、耐加水分解性から好適である。また、非結晶性ポリイミドを得るための芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとの割

合は、等モルから5～6モル%程度酸過剰にずらしたものであってもよい。

【0014】前記の非結晶性ポリイミド膜は、前記各成分を有機溶媒中、約100℃以下、特に20～60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液あるいはポリアミック酸の溶液にさらに有機溶媒を加えてポリアミック酸濃度を調節したものをドープとして使用し、粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔に前記のドープ液の薄膜を形成し、50～400℃で1～30分間程度加熱乾燥して、その薄膜から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミック酸をイミド環化することにより形成することができる。前記の非結晶性ポリイミドを与えるポリアミック酸のドープは、ポリアミック酸の濃度が1～20重量%程度であることが好ましい。

【0015】この発明においては熱圧着性ポリイミドフィルムとして、熱圧着性単層ポリイミドフィルム、好適には耐熱性ポリイミド層の少なくとも片面、好適には両面に熱圧着性ポリイミド層を有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを使用する。前記の熱圧着性ポリイミドフィルムとしては、熱圧着性とともに線膨張係数(50～200℃)(MD)が $30 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 以下、特に $15 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ で厚みが10～150μmであるものが好ましく、また、引張弾性率(MD、ASTM-D882)が300kg/mm²以上であるものが好ましい。

【0016】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、好適には共押出し流延製膜法(単に、多層押出法ともいう。)によって耐熱性ポリイミドの前駆体溶液と熱圧着性ポリイミド前駆体溶液とを積層し、乾燥、イミド化して熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得る方法、あるいは前記の耐熱性ポリイミドの前駆体溶液を支持体上に流延塗布し、乾燥したゲルフィルムの片面あるいは両面に熱圧着性ポリイミド前駆体溶液を塗布し、乾燥、イミド化して熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得る方法によって得ることができる。

【0017】この発明における熱圧着層としての熱圧着性ポリイミドとしては、種々の公知の熱可塑性ポリイミドから選択することができ、好適には1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とから製造される。また、前記の熱圧着層としての熱圧着性ポリイミドとして、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン(DANPG)と4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびa-BPDAとから製造される。あるいは、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびピロメリット酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)とから製造される。

【0018】前記の熱圧着性ポリイミドは、前記各成分

と、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約100℃以下、特に20～60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用し、そのドープ液の薄膜を形成し、その薄膜から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミック酸をイミド環化することにより製造することができる。また、前述のようにして製造したポリアミック酸の溶液を150～250℃に加熱するか、またはイミド化剤を添加して150℃以下、特に15～50℃の温度で反応させて、イミド環化した後溶媒を蒸発させる、もしくは貧溶媒中に析出させて粉末とした後、該粉末を有機溶液に溶解して熱圧着性ポリイミドの有機溶媒溶液を得ることができる。

【0019】前記の熱圧着性ポリイミドの物性を損わない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物あるいは2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物など、好適には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物で置き換えられてもよい。

【0020】また、熱圧着性ポリイミドの物性を損わない範囲で他のジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのジアミノジシロキサンによって置き換えられてもよい。他の芳香族ジアミンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下、特に10モル%以下であることが好ましい。また、脂肪族ジアミンおよびジアミノジシロキサンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下であることが好ましい。この割合を越すと熱圧着性ポリイミドの耐熱性が低下する。

【0021】前記の熱圧着性ポリイミドのアミン末端を封止するためにジカルボン酸無水物、例えば、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体など、特

10

20

30

40

50

に、無水フタル酸を使用してもよい。

【0022】この発明における熱圧着性ポリイミドを得るためには、前記の有機溶媒中、ジアミン（アミノ基のモル数として）の使用量が酸無水物の全モル数（テトラ酸二無水物とジカルボン酸無水物の酸無水物基としての総モル数として）に対する比として、好ましくは0.92～1.1、特に0.98～1.1、そのなかでも特に0.99～1.1であり、ジカルボン酸無水物の使用量がテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基モル量に対する比として、好ましくは0.05以下であるような割合の各成分を反応させることができる。

【0023】前記のジアミンおよびジカルボン酸無水物の使用割合が前記の範囲外であると、得られるポリアミク酸、従って熱圧着性ポリイミドの分子量が小さく、金属箔との積層体の接着強度の低下をもたらす。また、ポリアミク酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミク酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することができる。また、イミド化促進の目的で、ドーブ液中にイミド化剤を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジンなどをポリアミク酸に対して0.05～10重量%、特に0.1～2重量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でイミドを完了することができる。

【0024】また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性ポリイミド原料ドーブに有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどをポリアミク酸に対してアルミニウム金属として1ppm以上、特に1～1000ppmの割合で添加することができる。

【0025】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムの基体層としての耐熱性ポリイミドは、好適には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン（以下単にPPDと略記することもある。）と場合によりさらに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下単にDADEと略記することもある。）とから製造される。この場合PPD/DADE（モル比）は100/0～85/15であることが好ましい。また、基体層としての耐熱性ポリイミドは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合DADE/PPD（モル比）は90/10

～10/90であることが好ましい。さらに、基体層としての耐熱性ポリイミドは、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）およびピロメリット酸二無水物（PMDA）とパラフェニレンジアミン（PPD）および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）とから製造される。この場合、酸二無水物中BTDAが20～90モル%、PMDAが10～80モル%、ジアミン中PPDが30～90モル%、DADEが10～70モル%であることが好ましい。

【0026】また、上記の基体層としての耐熱性ポリイミドとしては、単独のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が350℃以上か確認不可能であるものが好ましく、特に線膨張係数（50～200℃）（MD）が $5 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ cm/cm/℃であるものが好ましい。また、引張弾性率（MD、ASTM-D882）は300kg/mm²以上であるものが好ましい。この基体層ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ2種類のポリアミク酸を合成しておき両ポリアミク酸溶液を混合後反応条件下で混合して均一溶液とする、いずれの方法によっても達成される。

【0027】前記各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミク酸の溶液（均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい）とする。前記基体層ポリイミドの物性を損なわない種類と量の他の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。

【0028】前記のポリアミク酸製造に使用する有機溶媒は、非結晶性ポリイミド、熱圧着性ポリイミドおよび耐熱性ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造においては、例えば上記の基体層の耐熱性ポリイミドのポリアミク酸溶液と熱圧着層用の熱圧着性ポリイミドまたはその前駆体の溶液を共押出して、これをステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100～200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とすることが好ましい。200℃を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態に

あることを意味する。

【0030】前記の基体層ポリイミドを与えるポリアミッ酸の溶液と、熱圧着性ポリイミドを与えるポリアミッ酸の溶液との共押出しは、例えば特開平3-180343号公報（特公平7-102661号公報）に記載の共押出法によって三層の押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしておこなうことができる。前記の基体層ポリイミドを与える押出し物層の両面に、熱圧着性ポリイミドを与えるポリアミッ酸の溶液あるいはポリイミド溶液を積層して多層フィルム状物を形成して乾燥後、熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度（ T_g ）以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には250～420℃の温度（表面温度計で測定した表面温度）まで加熱して（好適にはこの温度で1～60分間加熱して）乾燥およびイミド化して、基体層ポリイミドの両面に熱圧着性ポリイミドを有する熱圧着性多層押出しポリイミドフィルムを製造することができる。

【0031】前記の熱圧着性ポリイミドは、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、好適にはガラス転移温度が190～280℃、特に200～275℃であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化して熱圧着性ポリイミドのゲル化を実質的に起こさないことによって達成される、ガラス転移温度以上で300℃以下の範囲内の温度で溶融せず、かつ弾性率（通常、275℃での弾性率が50℃での弾性率の0.001～0.5倍程度）を保持しているものが好ましい。

【0032】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、基体層ポリイミドのフィルム（層）の厚さは5～125μmであることが好ましく、熱圧着性ポリイミド（Y）層の厚さは1～25μm、特に1～15μm、その中でも特に2～12μmが好ましい。また、前記の他の金属箔と積層される場合の熱圧着性ポリイミド（Y）層の厚さは、使用する他の金属箔の表面粗さ（ R_z ）以上であることが好ましい。

【0033】この発明において使用される他の金属箔としては、銅、アルミニウム、金、合金の箔など各種金属箔が挙げられるが、好適には圧延銅箔、電解銅箔などがあげられる。金属箔として、表面粗さ R_z が0.5μm以上であるものが好ましい。また、金属箔の表面粗さ R_z が10μm以下、特に7μm以下であるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はVLP、LP（またはHTE）として知られている。金属箔の厚さは特に制限はないが、5～60μm、特に5～20μmであるものが好ましい。

【0034】この発明においては、前記の粗化处理を施していないレベル以上の表面状態の金属箔に非結晶性ポリイミド膜を形成した後、熱圧着性ポリイミドフィルム、好適には熱圧着性多層ポリイミドフィルムを重ね合わせ、連続加圧部材を通して加圧部の温度が熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より30℃以上で420℃以

下の温度で加熱下に熱圧着してあるいはプレスにて前記の範囲の温度で0.1～200Kg/cm²で熱圧着して、金属箔積層体を製造することができる。前記の方法において、非結晶性ポリイミド薄層を形成した金属箔と他の金属箔とを熱圧着性ポリイミドフィルムによって加熱圧着して、両面に金属箔を有する金属箔積層体を得ることができる。また、前記の方法において、非結晶性ポリイミド薄層を形成した金属箔と熱圧着性ポリイミドおよび耐熱性ポリイミドの2層構造の熱圧着性ポリイミドフィルム加熱圧着して、片面に金属箔を他面に耐熱性ポリイミド層有する金属箔積層体を得ることができる。

【0035】前記の連続加圧部材としては、一對の圧着金属ロール（圧着部は金属製、セラミック溶射金属製のいずれでもよい）またはダブルベルトプレスが挙げられ、特に加圧下に熱圧着および冷却できるものであって液圧式のダブルベルトプレスを挙げることができる。

【0036】この発明によれば、簡単な処理によって接着強度の大きい金属箔積層体を製造することができる。また、この発明によって得られる金属箔積層体は、電子部品用部材として好適に使用することができる。

【0037】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。以下の各例において、物性評価および金属箔積層体の剥離強度は以下の方法に従って測定した。

ガラス転移温度：DSCにて測定した。

結晶化度：XRD（X線回折）によって測定した。ピークが認められない場合、非結晶性と評価した。

線膨張係数：20～200℃、5℃/分の昇温速度で測定（MD）した。

積層体の剥離強度：90°剥離強度を測定した。

耐熱性：金属箔積層体を260℃の半田浴に1分間浸漬して、膨れ、はがれ、変色の有無を観察した。

【0038】参考例（熱圧着性三層押出しポリイミドフィルムの製造）

熱圧着性ポリイミド製造用ドーブの合成-1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を加え、さらに、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPER）と2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）とを1000:1000のモル比でモノマー濃度が2.2%になるように、またトリフェニルホスフェートをモノマー重量に対して0.1%加えた。添加終了後25℃を保ったまま1時間反応を続けた。25℃における溶液粘度は約2000ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0039】耐熱性ポリイミド製造用ドーブの合成-1
導入管を備えた反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミドを加え、さらに、パラフェニレンジアミン（PPD）と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン

酸二無水物 (s-BPDA) とを 1000:998 のモル比でモノマー濃度が 18% (重量%, 以下同じ) になるように加えた。添加終了後 50℃ を保ったまま 3 時間反応を続けた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃ における溶液粘度は約 1500 ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0040】熱圧着性三層押出しポリイミドフィルムの製造

前記の熱圧着性ポリイミド製造用ドーブと基体層ポリイミド製造用ドーブとを三層押出し出し成形用ダイス (マルチマニホールド型ダイス) を設けた製膜装置を使用し、三層押出ダイスから金属製支持体上に流延し、140℃ の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で 200℃ から 320℃ まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行い長尺状の三層押出しポリイミドフィルムを巻き取りロールに巻き取った。得られた熱圧着性三層押出しポリイミドフィルムは、各層の厚みが 4 μm/17 μm/4 μm であり、線膨張係数 (50-200℃) が、MD: 23 ppm/℃、TD: 19 ppm/℃、平均: 21 ppm/℃ であり、引張弾性率が 526 kg/mm² で、基体層ポリイミドのガラス転移温度は 400℃ 以下の温度で確認されず、熱圧着層ポリイミドはガラス転移温度が 250℃ であり、275℃ での弾性率が 50℃ での弾性率の 0.002 倍であり、ゲル化が実質的に生じていなかった。

【0041】実施例 1

2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン (BAPP) 32.84 g (0.08 モル)、N, N-ジメチルアセトアミド 224.8 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに s-BPDA 23.31 g (0.079 モル) を徐々に加え、40℃ で 3 時間攪拌した。その後、室温で 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二水和物 (s-BPTA) 2.12 g (0.0058 モル) を加え溶解した。得られたポリアミック酸溶液を 10 g 取り、DMAc 30 g で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.06) をドーブとして厚さ 20 μm の SUS (新日本製鉄社製、SUS304 HTAMW、Ra: 0.05 μm、以下単に SUS と略記する。) に塗布し、120℃ × 2 分、150℃ × 2 分、180℃ × 2 分、250℃ × 2 分間加熱して厚み 0.5 μm のポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (Tg) が 245℃ であった。得られた非結晶性ポリイミドを形成した SUS、熱圧着性三層押出しポリイミドフィルム、厚さ 18 μm の圧延銅箔 (ジャパンエナジー社製 BHY 箔、Ra: 0.18 μm、以下単に圧延銅箔と略記する。) の順に重ねプレスにて、320℃、50 kgf/cm² で 1 分間圧着して両面金属積層板を得た。この両面金属積

層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.90 kgf/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260℃ の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0042】実施例 2

非結晶性ポリイミド膜の厚みを 0.20 μm にした他は、実施例 1 と同様に実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.90 kgf/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260℃ の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0043】実施例 3

s-BPTA 0.36 g (0.00098 モル) を加えた他は実施例 3 と同様にしてワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.040) を得、このワニスをドーブとして使用した他は実施例 3 と同様に実施して、非結晶性ポリイミド膜を使用した両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.50 kgf/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260℃ の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0044】実施例 4

s-BPTA を加えなかった他は実施例 3 と同様にしてワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 0.958) を得、このワニスをドーブとして使用した他は実施例 3 と同様に実施して、非結晶性ポリイミド膜を使用した両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.25 kgf/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260℃ の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0045】実施例 5

非結晶性ポリイミド薄層を形成するための熱処理条件を 120℃ × 2 分、150℃ × 2 分、180℃ × 2 分、350℃ × 2 分間加熱して厚み 0.5 μm のポリイミド膜を形成した他は、実施例 1 と同様に実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.90 kgf/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260℃ の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0046】実施例 6

TPE-R 17.54 g (0.0600 モル)、DMAc 124.80 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに a-BPDA 17.83 g (0.0606 モル) を徐々に加え、40℃ で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.01) をドーブとして使

用した他は実施例 1 と同様にして、ポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (T_g) が 252°C であった。得られた非結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、実施例 1 と同様にして実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 0.90Kg f/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260°C の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0047】実施例 7

BAPP 7.39 g (0.018 モル)、APB 0.58 g (0.002 モル)、DMAc 55.40 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに s-BPDA 5.83 g (0.0198 モル) を徐々に加え、 40°C で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 0.99) をドープとして使用した他は実施例 1 と同様にして、SUS に非結晶性ポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (T_g) が 241°C であった。得られた非結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、実施例 1 と同様にして実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.55Kg f/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260°C の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0048】実施例 8

BAPP 3.28 g (0.008 モル)、APB 0.58 g (0.002 モル)、DMAc 27.20 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに s-BPDA 3.00 g (0.0102 モル) を徐々に加え、 40°C で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.02) をドープとして使用した他は実施例 1 と同様にして、SUS に非結晶性ポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (T_g) が 239°C であった。得られた非結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、実施例 1 と同様にして実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 2.30Kg f/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260°C の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0049】実施例 9

BAPS-M:ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン 4.32 g (0.01 モル)、DMAc 29.04 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに s-BPDA 3.00 g (0.

0.102 モル) を徐々に加え、 40°C で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.02) をドープとして使用した他は実施例 1 と同様にして、SUS に非結晶性ポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (T_g) が 245°C であった。得られた非結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、実施例 1 と同様にして実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.50Kg f/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260°C の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0050】実施例 10

APB 1.46 g (0.005 モル)、DMAc 11.72 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに s-BPDA 1.50 g (0.0051 モル) を徐々に加え、 40°C で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.02) をドープとして使用した他は実施例 1 と同様にして、SUS に非結晶性ポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (T_g) が 206°C であった。得られた非結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、実施例 1 と同様にして実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 2.05Kg f/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260°C の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0051】実施例 11

SUS を $40\mu\text{m}$ 厚みの圧延アルミ箔 (日本製箔社製、A1085H-H18) に変えた他は実施例 1 と同様にして実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の A1-ポリイミド界面の 90° ピール強度は 1.25Kg f/cm であった。さらに、この両面金属積層板を 260°C の半田浴に 1 分間浸漬しても、膨れ、はがれ、変色等の変化は見られなかった。

【0052】比較例 1

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (0.01 モル)、DMAc 19.76 g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに a-BPDA 3.00 g (0.0102 モル) を徐々に加え、 40°C で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.02) をドープとして使用した他は実施例 1 と同様にして、SUS にポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、非結晶でガラス転移温度 (T_g) が 325°C であった。得られた非結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、

実施例 1 と同様に実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90°ピール強度は 0.20 Kgf/cm であった。

【0053】比較例 2

TPE-R17.54g (0.0600 モル)、DMAc124.80g を室温で、窒素雰囲気下反応容器中で攪拌、溶解した。これに s-BPDA18.01g

(0.0612 モル) を徐々に加え、室温で 3 時間攪拌した。得られたポリアミック酸溶液を一部取り出し DMAc で希釈し 5% 溶液とした。このワニス (芳香族テトラカルボン酸成分/芳香族ジアミンが 1.02) をドープとして使用した他は実施例 1 と同様に、SUS にポリイミド膜を形成した。このポリイミドは、結晶性がガラス転移温度 (T_g) が 234℃ であった。得られた結晶性ポリイミド形成 SUS を使用した他は、実施例 1 と同様に実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90°ピール強度は 0.10 Kgf/cm であった。

*

*【0054】比較例 3

非結晶性ポリイミドを形成していない SUS を使用した他は、実施例 1 と同様に実施して両面金属積層板を得た。この両面金属積層板の SUS-ポリイミド界面の 90°ピール強度は 0.50 Kgf/cm であった。なお、両面金属積層板の圧延銅箔-ポリイミド界面の 90°ピール強度は、いずれの実施例および比較例においても 1.5 Kgf/cm であった。

【0055】

10 【発明の効果】この発明によれば、以上のような構成を有しているため、特別の表面処理をしていない金属箔と熱圧着性ポリイミドフィルムとが大きな剥離強度で積層した金属箔積層体を得ることができる。また、この発明の方法によれば、簡単な操作で表面処理をしていない金属箔を前処理して金属箔と熱圧着性ポリイミドフィルムとを大きな剥離強度で積層した金属箔積層体を製造することができる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4F100 AB01A AB01E AB04A AB17
AB33A AB33E AK49B AK49C
AK49D BA02 BA03 BA04
BA05 BA07 EC032 EG002
EH112 EH462 EJ182 EJ34A
EJ422 GB43 JA05B JA05D
JA12B JA12D JA20B JA20D
JJ03C JK06 JL11 JL13B
JL13D JM02B JM02D YY00B
YY00D
4J043 PA02 PA04 PA19 QB15 QB26
QB31 RA35 SA06 SB01 SB02
TA22 TB01 TB02 UA132
UA141 UA151 UB021 UB022
UB122 UB131 UB301 UB401
UB402 VA012 VA021 VA022
VA031 VA041 VA051 VA062
VA071 VA081 VA092 YA06
ZA02 ZA32 ZA35 ZB11 ZB60